

支持 RoHS 指令的分析指南

Ver. 4.0

Analysis guideline for the RoHS Directive

Ver. 4.0

日立集团 制品化学物质自主研究会

2018 年 3 月

目录

1	目的.....	2
1.1	修订的宗旨.....	2
1.2	适用范围.....	2
2	缩写.....	3
3	RoHS 指令概述.....	5
3.1	关于现行法律的修订与发布.....	5
3.2	均质材料的解释.....	6
4	分析方法和分析基本流程.....	7
4.1	各分析仪的原理.....	7
4.2	分析步骤.....	19
4.3	取样.....	21
5	分析方法.....	23
5.1	用 X 射线荧光光谱法进行筛选分析.....	23
5.2	镉、铅、铬及其化合物.....	25
5.3	汞及其化合物.....	27
5.4	六价铬及其化合物.....	28
5.5	某些溴系化合物（PBB 类、PBDE 类）.....	32
5.6	邻苯二甲酸酯类.....	35

支持 RoHS 指令的分析指南

Ver. 4.0

Analysis guideline for the RoHS Directive Ver. 4.0

1 目的

1.1 修订的宗旨

随着禁止电子电气产品含有某些有害物质的欧盟 RoHS 指令 (Directive 2002/95/EC) 于 2003 年 1 月制定, 日立制作所环境总部 (现 CSR 和环境策略总部) 于 2004 年 4 月制定了本指南的初版, 亦即日立集团确认是否符合 RoHS 指令的分析方法的指南。在 2004 年, 不存在确认是否符合 RoHS 指令的正式方法, 各事业部和各关联公司依据本初版, 探讨分析方法和运用方法, 通过与供方和顾客的磨合, 自主制定了管理方法。

其中, IEC 在 IEC/TC111/WG3 (Test Methods) 中, 从 2005 年至 2008 年, 就电子电气设备中含有的某些化学物质的分析步骤, 探讨了标准化事宜, 并于 2008 年 12 月制定了反映其成果的 IEC62321。作为制定正式标准的方法, 在日立集团的分析指南中, 确保了 IEC62321 与测定步骤的同步性, 同时为了发挥运用指南的作用, 扩充了分析方法的基本说明和现有事业部的事例介绍等内容, 于 2010 年 11 月修订为第 2 版。

然后, 欧盟于 2011 年 6 月, 将 RoHS 指令修订为 Directive 2011/65/EU, 以前不在范围内的 8 类 (医疗相关设备) 和 9 类 (监控设备) 被新增到限用对象中, 同时新设 11 类, 作为不列入 1~10 类的其他电子电气设备, 从而原则上使所有电子电气设备都在范围内。同时有义务制作和保管 CE 标示的符合性声明和技术文件。对于 RoHS 指令针对的限用物质 (下称限制物质), 于 2015 年 6 月, 通过修订 Directive 2011/65/EU 的 Annex II 的 Directive (EU) 2015/863, 限制物质中新增了 4 种邻苯二甲酸酯类, 预计今后还将定期增加。

而 IEC62321 也将从 2013 年 5 月的修订起, 导入取样指南 PAS62596 后, 按概论、取样、筛选、详细分析方法或物质, 按部分进行发布。预计今后将依次发布假设新增的对限制物质的分析方法。

随着 2017 年 3 月 IEC62321 的 Part 7-2 及 Part 8 发行, 本指南与 IEC62321 进行了整合, 并引用了所需的技术事项, 本着降低电子设备中含有某些化学物质的对策, 预防某些有害物质污染以维持和改善环境以及保护使用人的健康。

1.2 适用范围

本指南规定了分析电子电气设备组件中所含某些化学物质含量的方法, 以 RoHS 指令的对象产品及其组件作为对象。

本指南测定的含量, 可作为判定 RoHS 指令规定的阈值。

注释 本指南对应的国际标准及其符号如下所示:

IEC 62321 Ed. 1.0:2008 (b)、Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead、mercury、cadmium、hexavalent chromium、polybrominated biphenyls、polybrominated diphenyl ethers) (MOD)

表示对应程度的符号(MOD)，表示根据 ISO/IEC Guide 21 进行了修订。

2 缩写

AAS	原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectrometry)
ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (Acrylonitrile Butadiene Styrene)
AFS	原子荧光光谱法 (Atomic Fluorescence Spectrometry)
APCI	大气压化学离子化法 (Atmospheric pressure chemical ionization)
ASTM	美国材料试验协会 (American Society for Testing and Materials)
BL	低于限制 (Below Limit)
CCS	校正查核标准 (Calibration Check Standard)
CI	化学电离 (Chemical Ionization)
CRM	有证标准物质 (Certified Reference Material)
CV-AAS	冷蒸汽原子吸收光谱法 (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)
CV-AFS	冷蒸汽原子荧光光谱法 (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry)
DecaBDE	十溴联苯醚 (Decabrominated Diphenyl Ether)
DI	去离子水 (De-ionized (water))
DIN	德国标准化学会 (Deutsches Institut für Normung)
EDXRF	能量色散 X 射线荧光光谱法 (仪) (Energy Dispersive X-ray Fluorescence)
EEE	电子电气设备 (Electrical and Electronic Equipment)
EI	电子电离 (Electron Ionization)
EN	欧盟标准 (European Norm)
EPA	美国国家环境保护局 (Environmental Protection Agency)
FEP	氟化乙烯丙烯共聚物 (Fluorinated Ethylene Propylene Copolymer)
FP	基本参数 (Fundamental Parameter)
FRU	现场可更换部件 (Field Replaceable Unit)
GC-MS	气相色谱-质谱法 (仪) (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
GLP	良好实验室规范 (Good Laboratory Practice)
HDPE	高密度聚乙烯 (High-Density Polyethylene)
HPLC-UV	紫外检测器高效液相色谱仪 (High-Performance Liquid Chromatography-UltraViolet)
HIPS	高抗冲聚苯乙烯 (High-Impact Polystyrene)
IAMS	离子附着质谱法 (Ion Attachment Mass Spectrometry)
IC	集成电路 (Integrated Circuit)
IC	离子色谱法 (Ion Chromatography)

ICP	反应耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma)
ICP-MS	反应耦合等离子体质谱法 (仪) (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICP-OES	反应耦合等离子体发射光谱法 (仪) (Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry)
IEC	国际电工委员会 (International Electrotechnical Commission)
IEC/TC111/WG3 (Test Methods)	TC111 是在与 IEC 的各 TC (Technical Committee; 技术委员会) 密切合作之下, 制定包括与环境相关的基本产品横向规范和技术支持在内的必要指南的技术委员会。WG3 是探讨电子电气设备中的化学物质等的测定方法的工作组 (Working Group)
IS	内部标准 (Internal Standard)
JIS	日本工业标准 (Japanese Industrial Standard)
LLOD	检测下限 (Low Limits of Detection)
LOD	检出限 (Limits of Detection)
MDL	分析法检测下限 (Method Detection Limit)
NMIJ	日本计量研究所 (National Metrology Institute of Japan)
NMP	N-甲基吡咯烷酮 (N-Methylpyrrolidone)
OctaBB	八溴联苯 (Octabromobiphenyl)
OctaBDE	八溴联苯醚 (Octabromo Diphenyl Ether)
OL	超限 (Over Limit)
PBB	多溴联苯 (Polybrominated Biphenyl)
PBDE	多溴二苯醚 (Polybrominated Diphenyl Ether)
PC	聚碳酸酯 (Polycarbonate)
PCB	多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyl)
PCT	多氯三联苯 (Polychlorinated Terphenyl)
PCN	多氯萘 (Polychlorinated Naphthalene)
PE	聚乙烯 (Polyethylene)
PFA	全氟烷氧基 (Perfluoroalkoxy)
PFK	全氟煤油 (Perfluorokerosene)
PFTBA	全氟三丁胺 (Perfluorotributylamine)
PTFE	聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene)
PTV	程序升温汽化进样口 (Programmable Temperature Vaporization injector)
PVC	聚氯乙烯 (Polyvinyl Chloride)
PWB	印制线路板 (Printed Wiring Board)
Py-TD-GC-MS	加热分解·拆装气相色谱质谱法 (仪) (Pyrolysis / Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry)

备注 在本指南中, 我们不对分析试样进行加热分解, 而是通过实施测定用

“热脱离气相色谱质谱法（仪）”符号进行统一。

QA	质量保证 (Quality Assurance)
QC	质量控制 (Quality Control)
SIM	选择离子监测 (Selected Ion Monitoring)
TD(G)-AAS	热解-金汞齐-原子吸收光谱法 (Thermal Decomposition - Gold amalgamation - Atomic Absorption Spectrometry)
TD-MS	热脱离质谱仪 (仪) (Thermal Desorption Mass Spectrometry)
THF	四氢呋喃 (Tetrahydrofuran)
WDXRF Fluorescence)	波长色散 X 射线荧光光谱法 (仪) (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence)
XRF	X 射线荧光 (X-ray Fluorescence)

3 RoHS 指令概述

3.1 关于现行法律的修订与发布

随着欧盟 2003 年 2 月公布的 RoHS 指令(Directive 2002/95/EC)的施行,自 2006 年 7 月开始施行有关限制使用电子电气设备(EEE)中含有的某些有害物质的限用。然后,大幅修订后的修订版(Directive 2011/65/EU)于 2011 年 7 月公布,实质施行始于 2013 年 1 月(各国国内法的制定期限),直至现在。

(修订前称为 RoHS1, 修订后称为 RoHS2)

限用的对象电子电气设备(EEE)主要是指“设计在交流不大于 1000 伏、直流不大于 1500 伏的额定电压下使用的设备”,划分为 10 个类产品线(1~10 类)和不列入 1~10 类的其他所有产品(11 类)共 11 类。本指令的限用,当初是针对 1~7 类和 10 类(家电设备、通信设备、照明装置、电动工具、玩具、自动售货机等)开始的,但经过修订,在 2014 年至 2017 年期间,8 类和 9 类(医疗设备、监控设备等)被依次列入限用对象,2019 年 7 月以后,包括 11 类在内的所有电子电气产品(本指令中定义为“电子电气设备(EEE)”)将成为限用对象。

限制物质在限用开始之初,是从铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯(PBB)、多溴二苯醚(PBDE)等 6 种开始的,而从 2019 年 7 月起,决定新增 4 种邻苯二甲酸酯类,今后还将考虑增加限用物质的数量。

本指令对于技术上不可能禁止的项目,允许排除。然而,本排除在欧盟被定期审议可否其继续适用,随着技术的进步,出现了不在排除范围内,接受限用的情况。另外,还有 4 种邻苯二甲酸酯类,由于是欧盟 REACH 法规的认可物质而从一开始就允许排除的可能性非常低的情况。

再者,在各国有模仿本指令的类似法规出现的趋势,欧盟以及其他部分国家,要求应对与本指令同样的限用的情况将会增加。

3.2 均质材料的解释

3.2.1 含有化学物质质量的分子和分子的定义

3.2.1.1 化学物质质量测定的分母质量定义

为均质材料（同一坯料）的质量，复合材料等依据下述：

表 3.1 复合材料的分母的定义

	复合材料	分母的定义
1	化合物、alloy、合金等	为均质材料。
2	涂料、胶水、油墨、浆料等的原材料	按照分别假设的使用方法最终形成的材料，为均质材料。 (例：涂料、胶水中，干燥或硬化后的状态。)
3	涂装、印刷、电镀等的单层或多层	各单层为均质材料。 (如果是镀锌铬酸盐处理，则镀锌层和铬酸盐处理层分别为均质材料。)

3.2.1.2 化学物质分子的定义及质量的测定

表 3.2 化学物质的分子的定义

	化学物质	分子的定义
1	金属和金属化合物	金属元素的质量
2	金属和金属化合物以外	该化学物质的质量

4. 分析方法和分析基本流程
4.1 各分析仪的原理
4.1.1 X 荧光光谱仪 (图 4.2、4.4)

X 荧光光谱仪能够较方便地测定树脂和金属中含有的有害元素 (镉、铅、铬、汞、溴)

● 什么是荧光 X 射线 (XRF)?

原子 (元素) 照射 X 射线 (亦称一次 X 射线、固有 X)，内层轨道上的电子即被弹出到外侧，产生空的轨道。电子从能级更高的外层轨道上脱轨，而此时释放相当于两轨道的能量差的 X 射线，这叫做荧光 X 射线 (一种特殊 X 射线 (亦称固有 X 射线))。(图 4.1)

本荧光 X 射线，每种元素具有固有的值 (波长、强度)，因此对它进行测定，对物质 (元素) 进行定性和定量的方法，叫做 X 射线荧光光谱法。

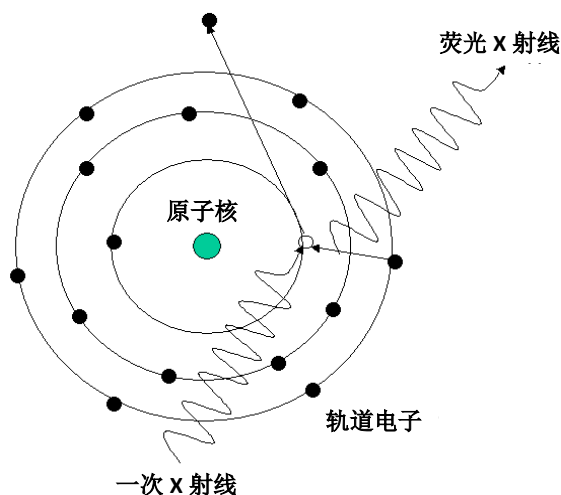


图 4.1 荧光 X 射线的发生

X 荧光光谱仪根据检测器和检测方法的不同，有能谱仪 (EDXRF) 和波谱仪 (WDXRF) 两种，一般多使用小型的 EDXRF (图 4.2、4.3)。



株式会社日立 High-Tech Science EA1000VX

图 4.2 荧光 X 射线测定仪

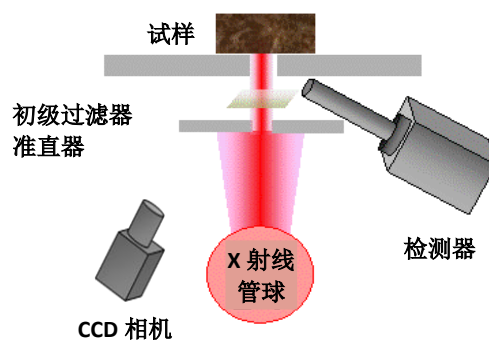


图 4.3 X 射线荧光仪的概念图

还有一种方法是，对含有成分元素进行有效筛选时，在导入样品测定部分图像的同时，边扫描边进行荧光 X 射线分析，得出测定面的元素分布信息。图 4.5~4.7 所示为测定事例。由于能够得到多种化学物质的分布信息作为面信息，因此通过与图像对照，能够确认限用物质的存在。又由于能够界定部位，因此容易判断是否为排除项目。这些信息是通过图 4.4 所示的具备元素映射功能的能谱仪 (EDXRF) 得到的。



株式会社日立 High-Tech ScienceEA6000VX
图 4.4 能够进行元素映射的 X 射线荧光仪

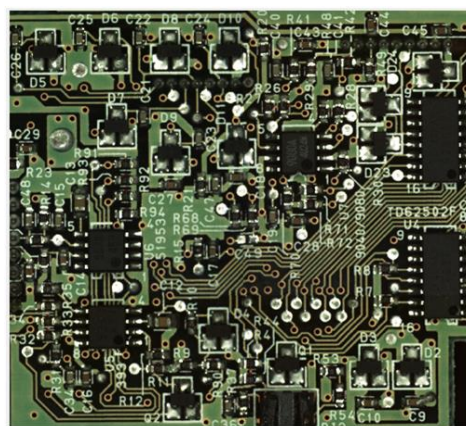


图 4.5 试样图像

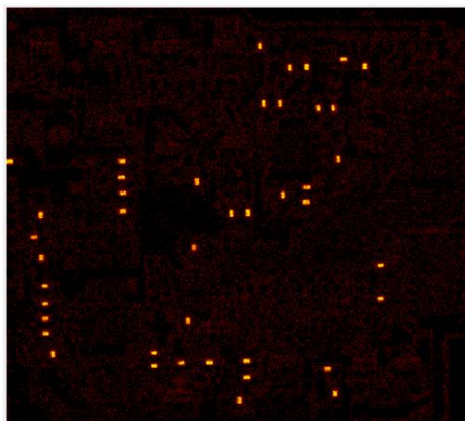


图 4.6 铅元素映射

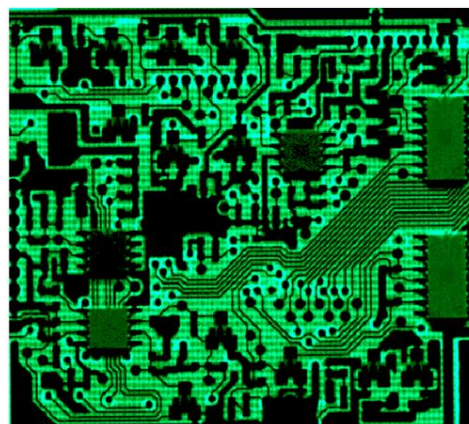


图 4.7 溴元素映射

4.1.2 原子吸收分光光度计（图 4.9）

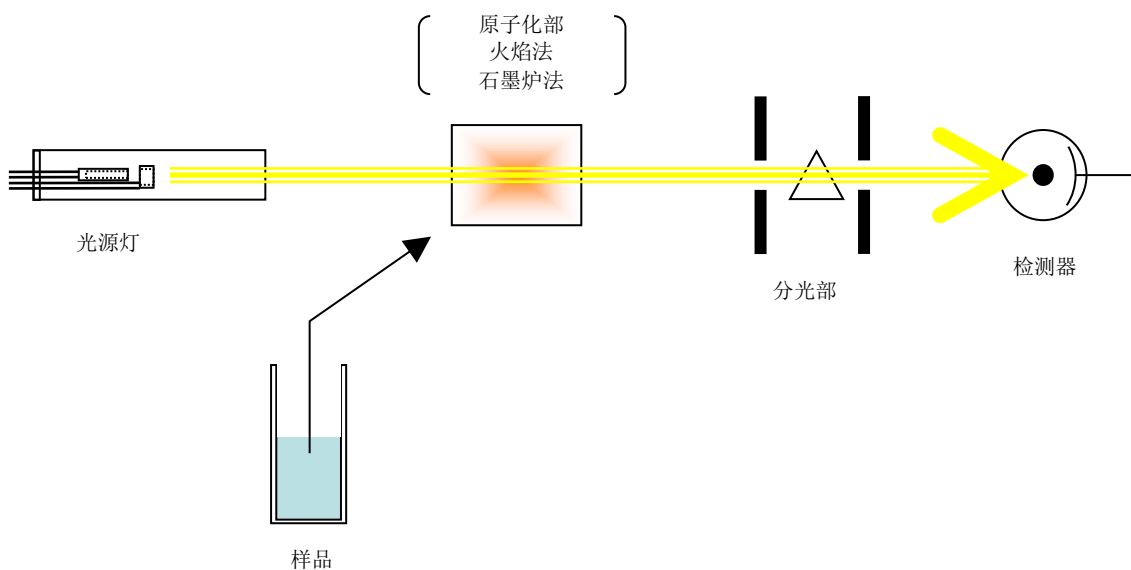


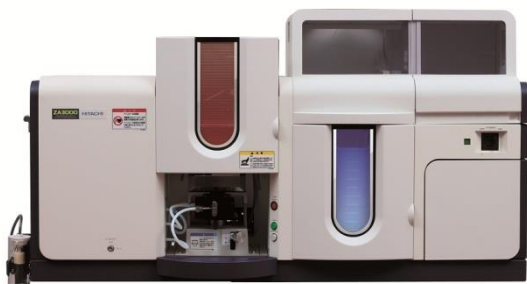
图 4.8 原子吸收光度计的原理图

原子吸收是指原子照射光时，呈现元素固有的宽度较窄的吸收光谱的现象。

原子吸收光谱法(AAS: Atomic Absorption Spectrometry)是通过对液体试样加高温（多在乙炔—空气的燃烧火焰中或电加热的石墨炉中）进行原子化，对其照射光，测定原子吸收光谱，来对试样中的元素进行定量。由于本分析法对某些元素呈现高选择性，因此在许多领域被正式用作无机质分析的方法，如工厂排水中有害金属元素限值的测定等。

AAS 的谱宽极窄，因此作为光源，必须使用目的元素专门的发出吸收波长的光的空心阴极灯。因此，一方面对某些元素呈现高选择性，另一方面需准备与欲测定元素的数量相应的灯。也有一种空心阴极灯发出多种元素的吸收波长光的复合灯。

作为避免灯的时效变化和样品中混入的目的元素以外的共存物质的光谱干扰的手段，使用背景校正。使用石墨炉的石墨炉法（图 4.11）的灵敏度比使用燃烧火焰的火焰法（图 4.10）优异。



株式会社日立 High-Tech ScienceZA3000

图 4.9 原子吸收分光光度计



图 4.10 火焰法

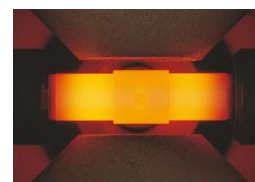


图 4.11 石墨炉法

4.1.3 ICP 发射光谱仪 (图 4.13)

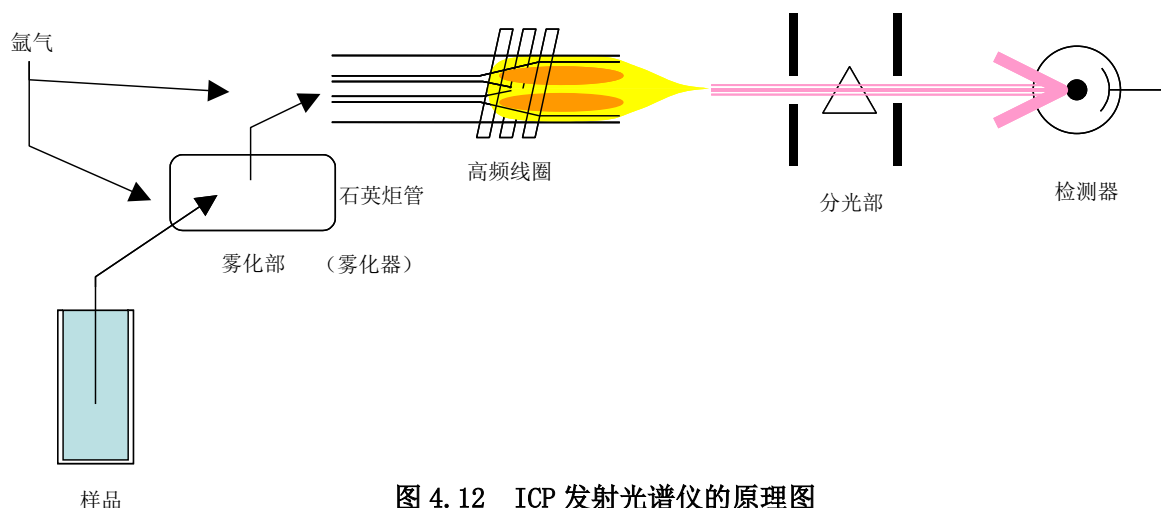


图 4.12 ICP 发射光谱仪的原理图

ICP 是反应耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma)的简称, 是由高频的电磁场产生的等离子体。其结构简述如下: 图 4.12 所示的石英的等离子体炬管周围的高频线圈通上高频电流, 即通过电磁感应而在炬管内产生高频电磁场。本磁场提高了存在于炬管内电子的运动, 导入管内的氩气与活化的电子发生碰撞, 电离成氩离子和电子, 产生等离子体。由氩电离的电子同样电离别的氩气, 此种连锁反应, 导致炬管内的高温等离子体的状态得以保持。作为发射光谱的激励光源的 ICP, 是通过将在外周缠绕线圈的三重管结构的石英玻璃管中通过的氩气进行电离, 以稳定亮灯的环形高温等离子体光源。

ICP 发射光谱法(ICP-OES: ICP-Optical Emission Spectrometry)一般通过泵或自然抽吸来抽溶液样品, 用雾化器雾化后, 导入 ICP。导入的样品吸收热能而热解, 几乎全部被原子化、激励和电离。激励状态的原子或离子的电子返回基态等时释放的光, 是来自样品中含有的元素的固有的发射谱线(图 4.14), 在分光器部分成各波长, 被检测器检测。

ICP 发射光谱法中, 由于样品中含有的许多元素被同时原子化和激励而发射, 因此与原子吸收不同, 能够一次或连续分析几种元素, 能够进行定性分析。灵敏度比石墨炉法的原子吸收法差, 但具有宽动态范围, 在定量分析中也经常使用。



株式会社日立 High-Tech SciencePS3500DDII

图 4.13 ICP 发射光谱仪



图 4.14 等离子体火焰

4.1.4 ICP 质谱仪 (图 4.16)

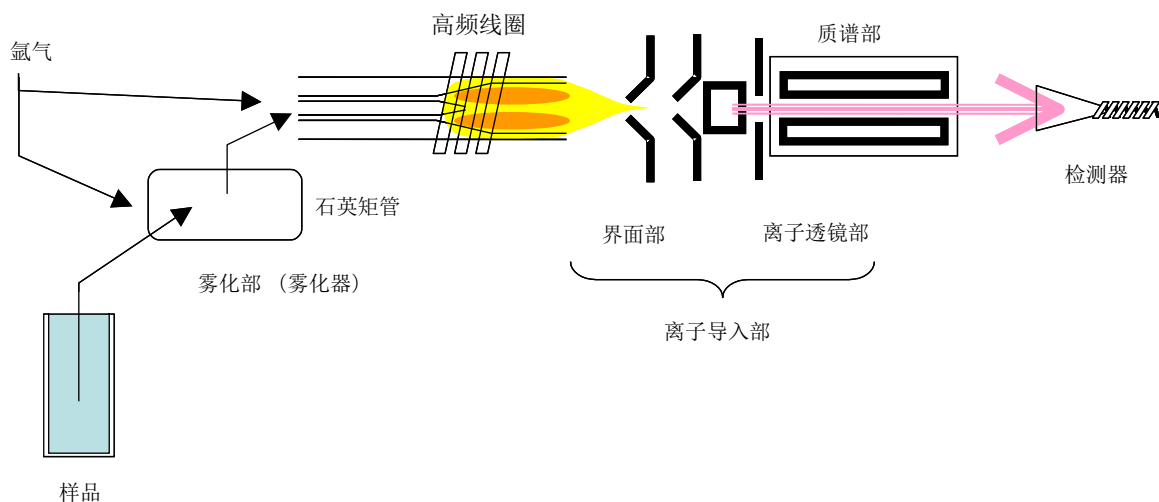


图 4.15 ICP 质谱仪的原理图

ICP 质谱法 (ICP-MS: ICP - Mass Spectrometry) 与 ICP 发射光谱法同样, 通过泵或自然抽吸来抽溶液样品, 用雾化器雾化后, 导入 ICP。导入的样品吸收热能而热解, 几乎全部被原子化、激励和电离。大气压下的等离子体中生成的样品的元素离子, 通过叫做界面的细孔 (通常取样锥、截取锥两种) 被导入真空室。离子在真空区域用离子透镜聚焦, 再在质谱部分离后, 入射到检测器。



株式会社日立 High-Tech Science SPECTRO MS (SPECTRO 公司制造)

图 4.16 DCD 同时型 ICP 质谱仪

ICP 质谱法的质谱部多使用四极型, 但高性能机也使用双聚焦型。双聚焦型有高分辨率型和多元素同时分析型。ICP 质谱法能够一次对几种元素进行定性和定量分析, 除此之外, 还具有能够进行同位素分析等特点。灵敏度非常高, 与原子吸收光谱法 (见 4.1.2 项) 或 ICP 发射光谱法 (见 4.1.3 项) 相比, 检测下限低达 2~3 位, 在超微量分析的领域发挥威力。

4.1.5 气相色谱仪质谱仪（图 4.18）

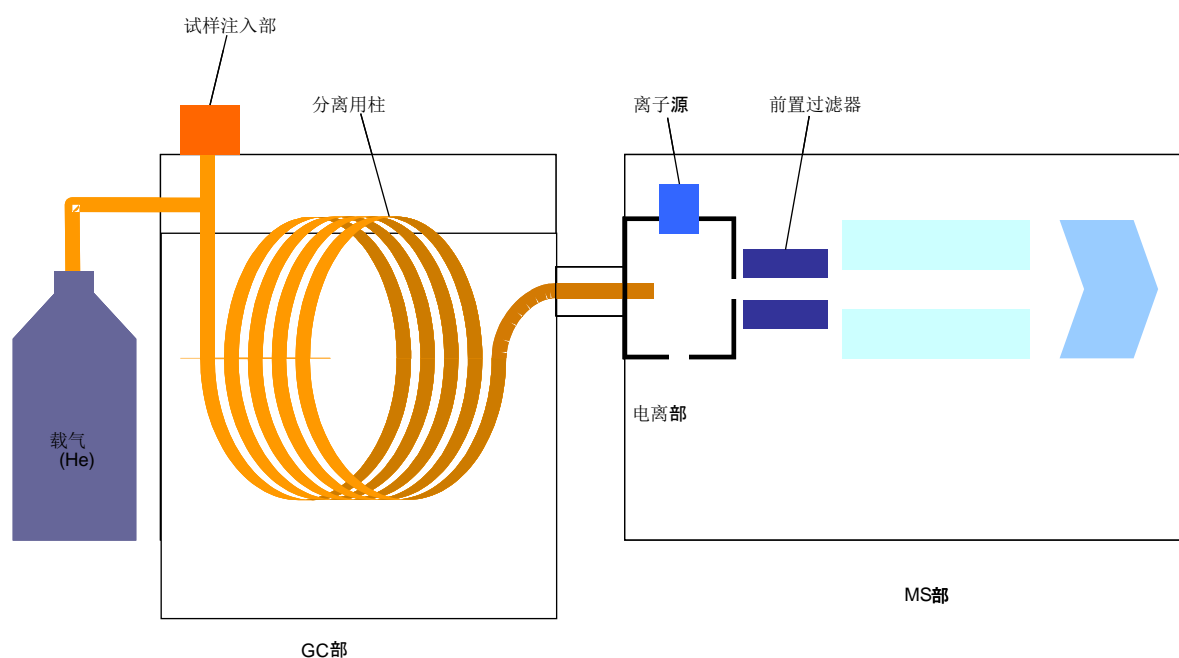


图 4.17 气相色谱仪质谱仪的原理图

气相色谱仪质谱仪 (GC-MS) 是主要对有机化合物进行定性和定量的分析仪。

如图 4.17 所示，通过在气相色谱仪 (GC) 部分分离混合物试样，对质谱 (MS) 部分分离的成分进行电离、同位素分离，测定 MS 光谱，以对成分进行定性，按照检测的离子强度进行定量。溴化阻燃剂的分析能够进行 ppm~ppb 级的检测。

a) 试样注入部

通过与自动取样器和热解设备等各种各样的预处理设备组合，能够注入气体、液体、固体样品。注入部本身也有分流 / 不分流、温度程序功能等，通过与预处理设备组合，能够支持多种应用程序。

b) 分离用柱

如图 4.19 所示，大致分类为填充柱和毛细管柱。主要使用毛细管柱，使聚二甲基硅氧烷和聚乙二醇等的固定相化学键合在内径为 0.25~0.53mm 的毛细管的内侧。在 GC-MS 分析中，通常使用毛细管柱，用分离能更高的内径细长柱进行背景少的微量分析。

c) 电离部

有 EI (Electron Ionization、电子电离) 法，通过使加热的灯丝释放的热电子与试样分子冲突以进行电离；CI (Chemical Ionization、化学电离) 法，通过预先用 EI 法电离沼气等，向其中导入试样，在与试样分子的之间发生电荷交换反应，进行电离，等等。GC-MS 一般采用 EI 法，由于容易得到试样的片段信息这一特征，因此多使用市售的使用数据库的叫做“标的物搜索”的方法。

d) 同位素分离部

多普及四极型(Quadrupole、Q)，离子通过4只内电极时，电极外加高频电压，以使目的离子通过。其优点是较便宜，并能够快速扫描，定量范围也较宽。

通过将离子保持在电极所包围的阱室，使该电位发生变化，通过有选择性地释放离子，进行分离的离子阱型(Iontrap、IT)，分辨率也高，能够采用解裂离子并分析所产生的片段的MS/MS这一手法，能够更详细的进行结构解析。

除此之外，还有更高灵敏度、高分辨率的三级四极型(Triple Q)、飞行时间型(TOF: Time of Flight)、双聚焦型等。



株式会社日立 High-Tech Science SCION SQ 456GC
(SCION 公司制造)

图 4.18 气相色谱仪质谱仪

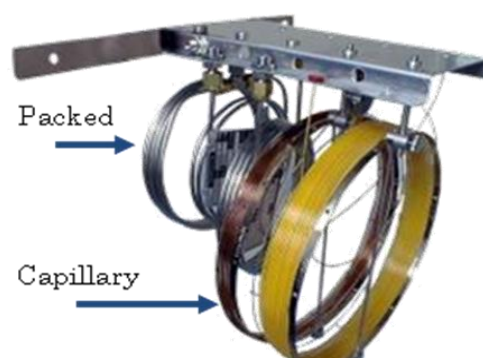
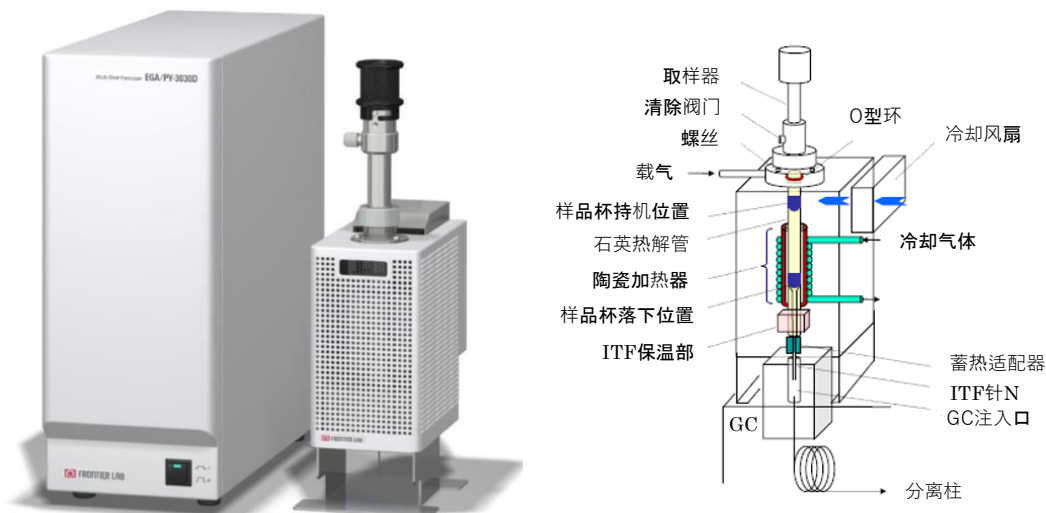


图 4.19 填充柱和毛细管柱

4.1.6 热脱离子气相色谱质谱仪（图 4.20）

热脱离子气相色谱质谱仪（Py-TD-GC-MS）是一种将加热装置（热解器）作为预处理装置连接在 GC-MS 的试样注入部、并通过对固体试样进行加热将挥发性有机化合物导入 GC-MS、对成分进行鉴定、进行半定量的装置。



frontier-lab株式会社 多枪热解器EGA/PY-3030D

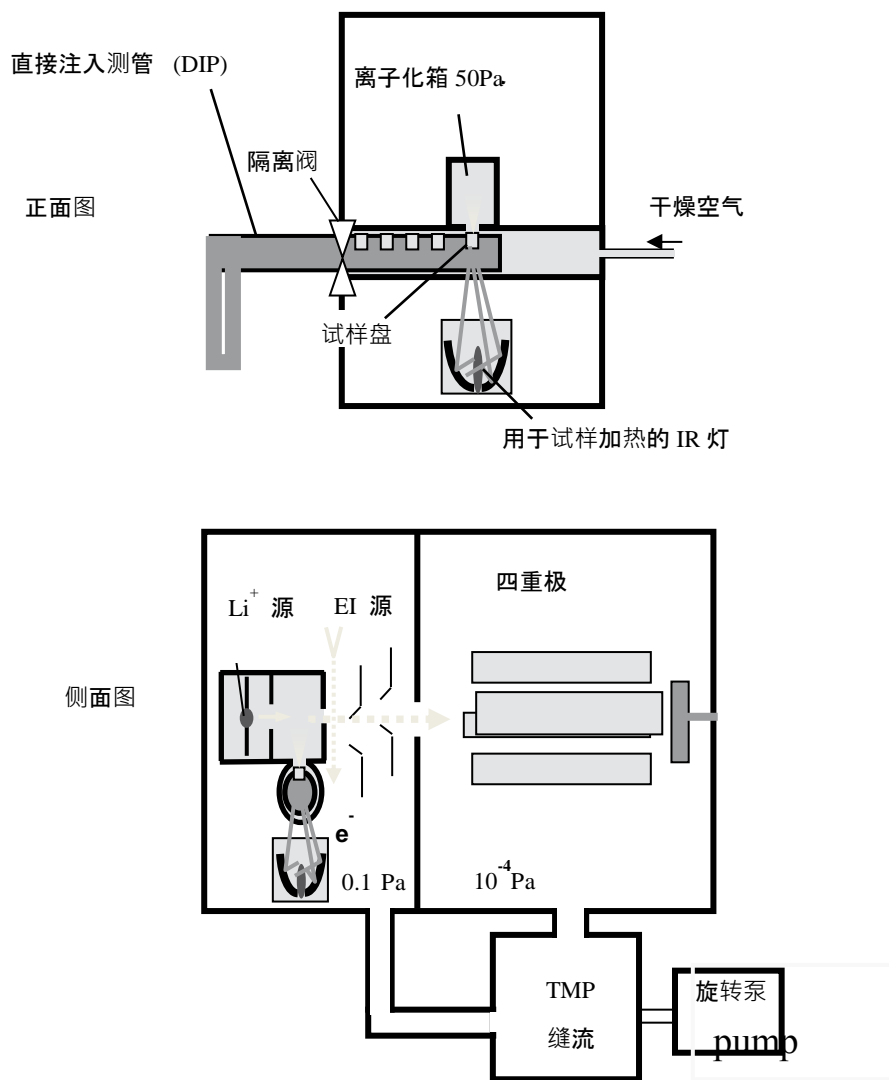
图 4.20 加热装置（热解器）实例

4.1.7 离子附着质谱仪（图 4.21）

离子附着质谱仪（IAMS）是将分离部气相色谱仪从 Py-TD-GC-MS 上面拆除后的装置构造，与 Py-TD-GC-MS 一样不需要对测定试样进行特别的预处理即可简便地进行测定，而且与 Py-TD-GC-MS 相比可以大幅缩短测定时间。

但测定试样中存在与目的成分分子量相同的异构体或夹杂成分的情况下，则目的成分与夹杂成分的质量峰值重合。为了准确地对目的成分进行定量，需要留意从该合计峰值强度中减去夹杂成分。

IAMS 装置是具备离子附着源的质谱仪，是由拥有 Li⁺发射极的 Li⁺附着反应室构成的，并且与温度高达 350℃、具备程控加热功能的直接导入探测器（DIP）结合在一起。热拆装试样分子（M）在反应室内形成与 Li⁺的附加物（M+Li⁺），这些附加物选择离子监测路径、使用质谱仪进行测定。



出处：IEC62321-8:2017 附件 E

图 4.21 IAMS 的设备实例

4.1.8 热脱离质谱仪 (图 4.23)

热脱离质谱仪 (TD-MS) 也是将分离部气相色谱仪上面拆除的装置构造, 可以与 Py-TD-GC-MS 一样不需要特别的预处理即可简便地测定试样, 而且与 Py-TD-GC-MS 相比较可大幅缩短测定时间。

但测定试样中存在分子量与目的成分相同的异构体或夹杂成分的情况下, 目的成分与夹杂成分的质量峰值重合。为了准确地对目的成分进行定量, 需要留意从该合计峰值强度中减去夹杂成分。

TD-MS 的装置构造与 IAMS 同样是由 (1) 试样加热部、(2) 电离部及 (3) 质谱部构成的, 与 IAMS 之间的不同点在于电离部采用大气压化学离子化法 (APCI)、可以与离子附着法同样可以获得质子 (H⁺) 附加的分子离子。

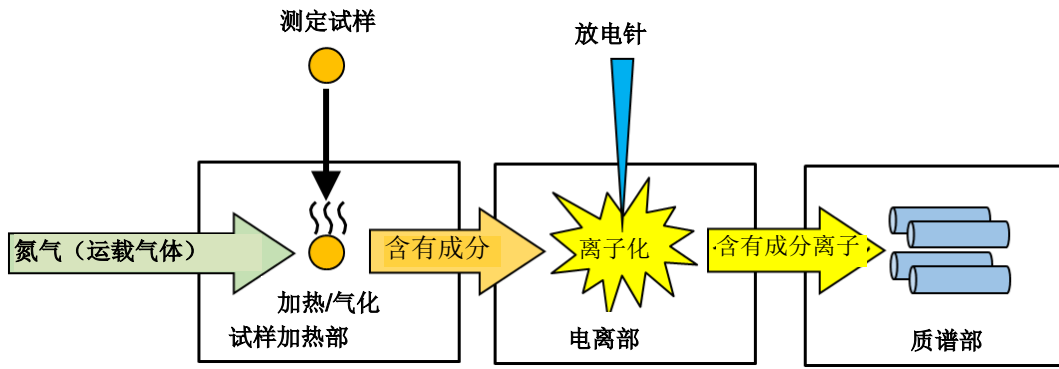
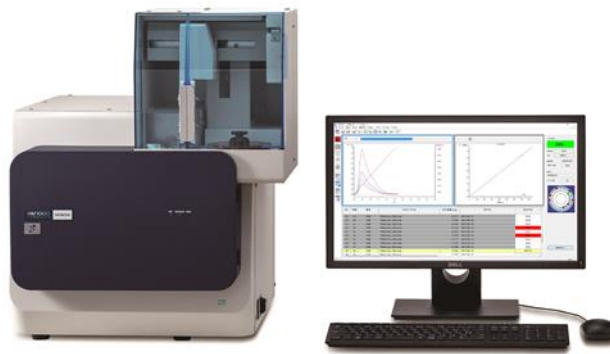


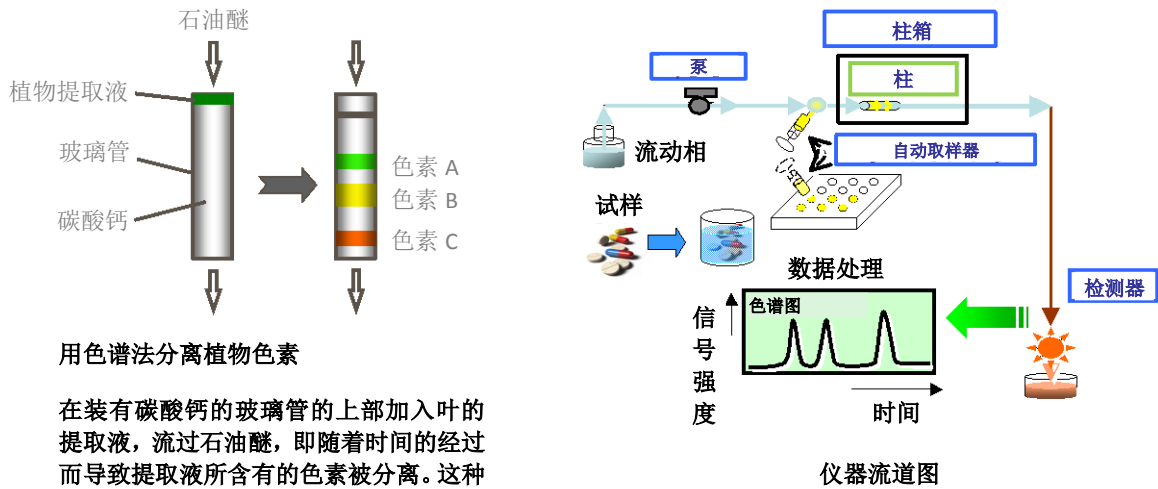
图 4.22 热脱离质谱仪构造图



株式会社日立 High-Tech Science HM1000

图 4.23 加热脱离质量分析计

4.1.9 液相色谱仪（图 4.25）



用色谱法分离植物色素

在装有碳酸钙的玻璃管的上部加入叶的提取液，流过石油醚，即随着时间的经过而导致提取液所含有的色素被分离。这种现象由俄罗斯的植物学家 Tswett 根据“chroma（颜色）”“graphos（描述）”这个词命名为“色谱法”。

图 4.24 液相色谱法的原理图

色谱法是如图 4.24 所示，用填充有细填充剂的柱，对试样中的成分进行分离的技术。分离需要使移动试样的流动相和作为分离场所的固定相（柱）。试样通过流动相被送至固定相内。对固定相亲和力强的成分，从固定相洗脱的时间较慢，越是亲和力弱的成分，越快洗脱。因此，利用试样中的各成分对固定相的性质差异，对成分进行分离。从固定相洗脱的成分通过检测器进行检测，作为色谱图记录下来。

当条件相同、成分相同的物质洗脱时间也相同。因此，标准试样的洗脱时间与试样中成分的洗脱时间进行比较，如果时间一致，则认为是相同成分。成分浓度与洗脱的峰的面积成正比，因此用标准试样绘制标准曲线，进行定量。

仪器有流动相使用气体的“气相色谱仪”（见 4.1.5 项）和使用液体的“液相色谱仪”两种。

液相色谱仪有以下模块构成：（图 4.24）

- 泵：输送流动相，无压力变动重要的是能够以一定流量输送
- 取样器：将试样注入流道内可从手动 / 自动型中进行选择
- 柱箱：将柱保持在一定温度，防止洗脱时间的偏离
- 检测器：检测从柱洗脱的成分，转换为电信号
- 数据处理：接受检测器的信号，定量计算后，制作支持



株式会社日立 High-Tech Science Chromaster

图 4.25 液相色谱仪

主要用于分离无机离子的“离子色谱仪”，是一种液相色谱仪，用填充有离子交换树脂的柱对离子进行分离，用电导检测器检测，进行定量。

4.1.10 分光光度计（图 4.27）

分光光度计的测光原理如图 4.26 所示。代表性的分光光度计中，光源在紫外区域使用氙灯，在可视区域使用卤素灯。各灯根据使用的波长，切换使用。近年来，从光源寿命的观点，市售有以氙气闪光灯作为光源的分光光度计。氙气闪光灯的优点是，与卤素灯或氙灯相比，使用寿命较长，从紫外区域到可视区域，可用一盏灯进行测定。

进行测定时的基本原理如下：从光源将用于测定的波长的光通过衍射光栅分光成单色光，入射（对试样的入射光强度： I_0 ）到试样。将试样放入槽，安装在仪器上。用光电倍增管和硅光电二极管等的检测器检测透射试样的光的强度（ I ）。具有用分光光度计将它运算成透射率或吸光度并显示的功能。一般在测定固体试样时使用透射率，测定溶液试样时使用吸光度。透射率（%T）用 I_0 、 I ，按照公式 1 计算。公式 2 是作为 bouguer 的定律或 Lambert 的定律的名称而有名的公式，表示吸光度 A 与试样浓度 c 的关系。

$$\%T = (I/I_0) \times 100 \quad \dots\dots(\text{公式 } 1)$$

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon c l \quad \dots\dots(\text{公式 } 2)$$

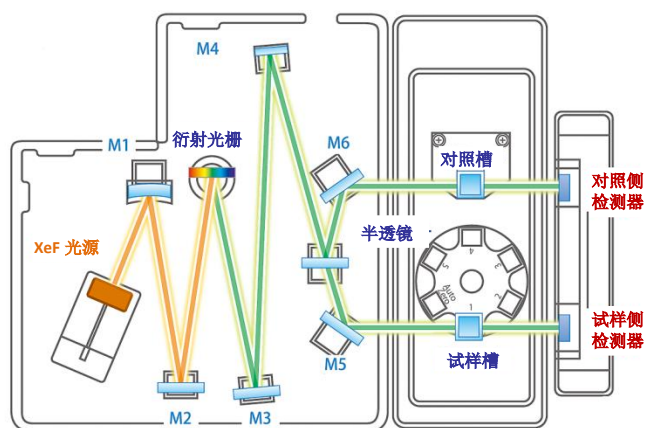


图 4.26 分光光度计的仪器概述及其测光原理



株式会社日立 high-tech science
双光束分光光度计 UH5300

图 4.27 分光光度计

4.2 分析步骤

对电子电气设备中的限用物质浓度进行定量分析的步骤流程如图 4.28 所示。

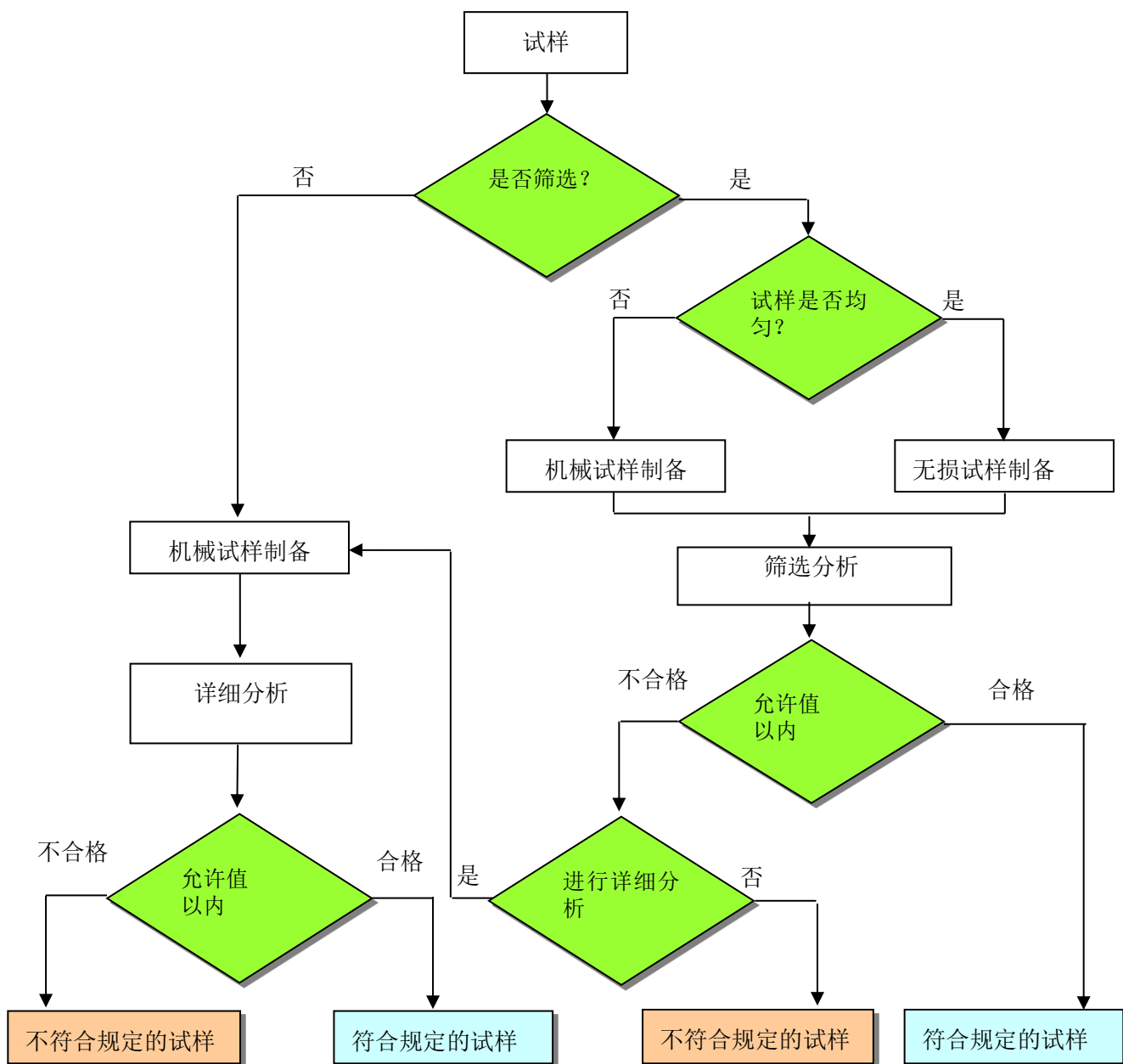


图 4.28 分析步骤的流程图

(出处: IEC62321:2008)

筛选分析步骤是直接测定（无损试样制备）试样，或者破坏试样，使其均匀（机械试样制备）后再测定。根据试样的材质、大小、形状等来进行选择。。

筛选分析方法用 X 射线荧光光谱法（能量色散型 X 射线荧光分析 (EDXRF) 或波长色散型荧光 X 射线分析 (WDXRF)）进行。筛选分析步骤需在受控状态下实施。考虑到试样形状、材质等会导致分析精度发生变化，必须确定每个分析试样的允许值。

详细分析的步骤如表 4.1 所示。

表 4.1 详细分析步骤的概述

工序	物质	聚合物	金属	电子元件 (PWB / 组件)
机械试样制备	—	直接测定 粉碎	直接测定 粉碎	直接测定 粉碎
化学试样制备	—	微波消解 酸消解 干法灰化 溶剂萃取	微波消解 酸消解	微波消解 酸消解 溶剂萃取
分析法	PBB、PBDE	GC-MS	不适用	GC-MS
	Cr(VI)	碱消解 / 比色法	点测试 / 热水提取法	碱消解 / 比色法
	Hg	CV-AAS、ICP-MS、ICP-OES、CV-AFS		
	Pb、Cd	AAS、ICP-OES、ICP-MS		

（出处 IEC62321:2008）

4.3 取样

4.3.1 取样的步骤

取样参考 IEC62321-2/Ed. 1:2013 实施。

首先，实施取样时，如 IEC62321-2/Ed. 1:2013 “4.4 有关取样的策略” 所示，需要获得充分的信息，以确定分析调查的方针。

图 4.29 所示流程适用于大部分情况：：

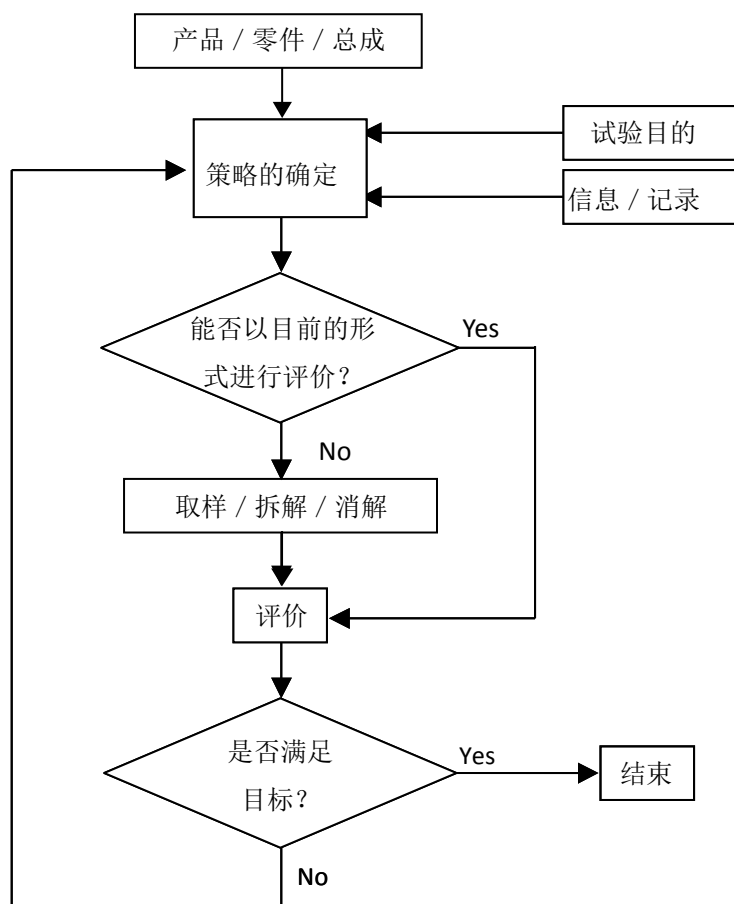


图 4.29 取样的一般重复标准

(出处 IEC62321-2/Ed. 1:2013)

收集的信息有：

- a) 产品 / 零件 / 总成的组合情况、均质物质级的取样和分析的现实性。
- b) 掌握限用物质和允许值
- c) 有无排除项目
- d) 产品组件 / 总成 / 材料有无材料表等的基本信息
- e) 有无产品的物质声明
- f) 产品或类似产品的评价实绩
- g) 材料零件中夹杂物的存在信息
- h) 筛选分析的记录
- i) 组件、材料供应商的过程管理实绩

j) 有无组件、不良材料供应商的记录

等等，需根据这些信息，细化取样的范围、频次等。

图 4.29 所示的重复基准，按以下步骤及时进行。（见 IEC62321-2/Ed. 1:2013 “5.3 部分消解”）需参照 5.3~5.6，阶段性进行分析作业，进行有效调查。

4.3.2 有关取样和拆解的考虑事项

（见 IEC62321-2/Ed. 1:2013 “5.7 有关取样和拆解的考虑事项”）

4.3.2.1 所需样品尺寸（见 IEC62321-2/Ed. 1:2013 5.7.2）

IEC62321 系列中定义的最小样品量为以下内容：

a) 用 XRF 分析

厚度、mm 范围内（依赖于计量仪器和形状）

b) 汞

0.5g（检测下限值<5mg/kg 的情况）

c) 铅和镉（同时实施）

0.5g（检测下限值<50mg/kg 的情况）

1g（检测下限值<5mg/kg 的情况）

d) PBB 类和 PBDE 类

100mg（每种同属物质的检测下限值<100mg/kg 的情况）

e) 六价铬

1) 高分子材料和电子设备为 0.1~0.15g（检测下限值<15mg/kg 的情况）

2) 金属的铬酸盐涂层为 50cm²（检测下限值<0.02mg/kg 的情况）

f) 邻苯二甲酸酯类

0.2~0.5mg（筛选分析的情况下）

4.3.2.2 不均匀的“均质的材料”（见 IEC62321-2/Ed. 1:2013 5.7.5）

机械无法拆解，但具有均匀的化学组分的零件或组件，在目前的产品含有化学物质限用中，对单独的每个化学组分都要求含有控制。在这种情况下，仅通过分析和计量来担保是极为困难的。

这种情况下，需在设计值的基础上设定控制标准，并努力在现场控制该标准值。

5. 分析方法

5.1 用 X 射线荧光光谱法进行筛选分析

依据 IEC62321-3-1/Ed. 1:2013, 用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 进行筛选分析。对于进行试样切断等预处理得到的均质材料, 用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 进行筛选分析, 确认是否含有 5 种元素, 亦即铅 (Pb)、汞 (Hg)、镉 (Cd)、总铬 (Cr)、总溴 (Br) 以及订单。

a) 适用范围

- 高分子材料、金属材料、陶瓷材料

b) 分析仪

- 能谱仪 (EDXRF)
- 波谱仪 (WDXRF)

c) 预处理

- 有无损的方法和破坏的方法, 根据试样恰当选择。
- 例如, 如果试样的表面施有电镀、涂装等, 则剥除, 底材外露后进行测定。(破坏的方法)

d) 分析方法

- 最佳条件因所使用的仪器而异。为此, 设定为各仪器厂家的建议条件或分析机构建立的条件, 进行分析。
- 每个分析所建议的荧光 X 射线的示例如下表所示 (摘自 IEC62321-3-1/Ed. 1:2013)

表 5.1 各个分析成分所建议的 X 射线荧光

分析成分	第一建议射线	第二建议射线
铅 (Pb)	$L_2-M_4 (L \beta_1)$	$L_3-M_{4,5} (L \alpha_{1,2})$
汞 (Hg)	$L_3-M_{4,5} (L \alpha_{1,2})$	—
镉 (Cd)	$K-L_{2,3} (K \alpha_{1,2})$	—
铬 (Cr)	$K-L_{2,3} (K \alpha_{1,2})$	—
溴 (Br)	$K-L_{2,3} (K \alpha_{1,2})$	$K-M_{2,3} (K \beta_{1,3})$

原则上试样必须完全覆盖测定区域。关于试样厚度, 高分子材料和铝等的轻合金宜为 5mm 以上, 其他金属等宜为 1mm 以上。如果达不到该厚度, 则必须重复进行重复分析。

根据得到的结果, 按照标准曲线法、基本参数法 (FP 法) 等, 算出含有浓度。(一般用分析仪的软件自动计算。)

接下来估计结果的不确定性, 以其结果与材料中所分析成分的最大允许浓度进行比较。

筛选的判定标准如下表所示: (摘自 IEC62321-3-1/Ed. 1:2013 Annex A)

表 5.2 筛选的判定标准

单位: mg/kg (ppm)

元素	高分子类	金属类	复合材料
镉 (Cd)	BL \leq (70-3 σ) < X < (130+3 σ) \leq OL	BL \leq (70-3 σ) < X < (130+3 σ) \leq OL	LOD < X < (150+3 σ) \leq OL
汞 (Hg)	BL \leq (700-3 σ) < X < (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (700-3 σ) < X < (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (500-3 σ) < X < (1500+3 σ) \leq OL
铅 (Pb)	BL \leq (700-3 σ) < X < (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (700-3 σ) < X < (1300+3 σ) \leq OL	BL \leq (500-3 σ) < X < (1500+3 σ) \leq OL
溴 (Br)	BL \leq (300-3 σ) < X	Not applicable	BL \leq (250-3 σ) < X
铬 (Cr)	BL \leq (700-3 σ) < X	BL \leq (700-3 σ) < X	BL \leq (500-3 σ) < X

X: 灰区、

BL: Below Limit (低于限制)、OL: Over Limit (超限)、

LOD: Limit of detection (检测下限)

注释 3 σ 表示控制标准中分析仪的重复精度。这里的 σ 为测定接近允许值时限量物质含量的标准偏差。

【高分子类中的镉分析示例】

如果使用聚乙烯(PE: Polyethylene)标准物质 (日立 High-Tech Science 制造 Cd 100 ppm), 则 PE 中的 Cd: 100 ppm 的 3 σ 为 5 ppm (仪器 EA1000VX, 测定时间 100 秒, 测定 10 次)。

这种情况下, 小于等于 65 (= 70 - 5) ppm 为低于限制(BL), 大于 135(= 130 + 5) ppm 为超限(OL)。大于 65 ppm 小于 135ppm 为灰区, 需进行 ICP 等的详细分析。

【金属类中的镉分析示例】

如果使用黄铜标准物质 GBR6 (住友金属 TECHNOLOGY 制造 Cd 136 ppm), 则黄铜中的 Cd: 136 ppm 的 3 σ 为 20 ppm (仪器 EA1000VX, 测定时间 100 秒, 测定 10 次)。

这种情况下, 小于等于 50 (= 70 - 20) ppm 以下为低于限制(BL), 大于 150 (= 130 + 20) ppm 为超限(OL)。大于 50ppm 小于 150ppm 为灰区, 需进行 ICP 等的详细分析。

【复合材料中的镉分析示例】

铟(Sb)含有 2%且不含有溴(Br)的情况 (见 Annex A Table A.1)

PE 的 Cd 的检测下限(LOD)为 3ppm。(仪器 EA1000VX, 测定时间 100 秒, 测定 10 次)

无低于限制(BL)的定义。根据基质效应预计的检测下限(LOD)为PE的2倍,因此 3σ 为 $10(=5 \times 2)$ ppm。大于6ppm小于 $160(=150 + (5 \times 2))$ ppm为灰区,需进行ICP等的详细分析。大于160ppm为超限(OL)。

5.2 镉、铅、铬及其化合物

依据 IEC62321-5/Ed. 1:2013 进行定量分析。

用酸溶解试样,用 ICP 发射光谱法(ICP-OES)或 ICP 质谱法(ICP-MS)或原子吸收光谱法(AAS)任一方法,根据用标准溶液绘制的标准曲线,对其溶解液进行定量。本项中的铬为总铬,六价铬的定量依据 IEC62321-7-1/Ed. 1:2015 和 IEC62321:2008 进行。

注释 预处理中使用硫酸时,对于铅,会析出硫酸盐的沉淀,因此需要注意。

5.2.1 树脂中的镉、铅、铬及其化合物

a) 适用范围

- 树脂中的镉、铅、铬及其化合物的定量分析

b) 分析仪

1) 反应耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)

测定对象元素的发射强度。

2) 反应耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

测定对象元素的质量 / 电荷(m/z)和信号强度。

3) 原子吸收光谱仪(AAS)

测定对象元素的吸光度。

c) 预处理

1) 机械试样制备

采集代表测定部位的平均试样。

采集的试样,按照基于 IEC62321-2/Ed. 1:2013 的步骤,切断和粉碎成适合所选择的分析方法的大小。然后,用四分法等采集不偏试样。

2) 试验溶液的制备

依据 IEC62321-5/Ed. 1:2013。所使用酸的种类因试样中的共存元素而异,因此需要确认 IEC 标准。

i) 干法灰化法 (IEC62321-5/Ed. 1:2013、7.1.2 项)

向试样中加入硝酸、硫酸等,进行热解。

ii) 湿法消解法 (酸消解法 IEC62321-5/Ed. 1:2013、7.1.3 项)

用硫酸、硝酸、氢氟酸、过氧化氢、硼酸等进行消解

试样中的铅有可能因硫酸铅等的生成而损失,因此本方法不适于铅的定量。

iii) 封闭系统酸消解法 (封闭系统的酸消解 IEC62321-5/Ed. 1:2013、7.1.4

项)

向特种氟树脂的消解容器中加入试样和硝酸、过氧化氢水等，照射微波进行消解。也称为微波消解法。

无论哪种方法，如果有试样残渣，则必须用离心分离机或过滤器进行分离。用适当的测定法检查残渣，确认无对象元素。

由于氟系树脂试样仅在高温时才可分解，因此预处理过程中发物质的升华现象很难确保精度，因此不适用。

d) 分析方法

依据 IEC62321-5/Ed. 1:2013。

用标准曲线法或内标准法或标准添加法绘制标准曲线，测定试样溶液中各物质浓度后，算出固体试样中各自的浓度。

5.2.2 金属材料中的镉、铅及其化合物

a) 适用范围

- 金属材料中的镉、铅及其化合物的定量分析

b) 分析仪

1) 反应耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)

测定对象元素的发射强度。

2) 反应耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

测定对象元素的质量 / 电荷(m/z)和信号强度。

3) 原子吸收光谱仪(AAS)

测定对象元素的吸光度。

c) 预处理

1) 机械试样制备

采集代表测定部位的平均试样。

采集的试样，按照基于 IEC62321-2/Ed. 1:2013 的步骤，切断和粉碎成适合所选择的分析方法的大小。然后，用四分法等采集不偏试样。

2) 试验溶液的制备

依据 IEC62321-5/Ed. 1:2013。

i) 湿法消解法

用硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢、磷酸等进行消解。

ii) 封闭系统酸消解法(微波消解法)

向特种氟树脂的消解容器中加入试样和酸，照射微波，进行消解。

如果有试样残渣，则用适当的测定法检查残渣，确认无对象元素或酸溶解后用别的溶解方法(用碱融解进行消解或微波消解)完全溶解，将该溶液加入酸溶解溶液中，作为试验溶液。

d) 分析方法

依据 IEC62321-5/Ed. 1:2013。

用标准曲线法或内标法或标准添加法绘制标准曲线，先测定试样溶液中各物质的浓度然后依次算出固体试样中各成分的浓度。

5.2.3 玻璃、陶瓷（电子设备）中的镉、铅、铬及其化合物

a) 适用范围

- 玻璃、陶瓷（电子设备）中的镉、铅、铬及其化合物的定量分析

b) 分析仪

1) 反应耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）

测定对象元素的发射强度。

2) 反应耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）

测定对象元素的质量 / 电荷 (m/z) 和信号强度。

3) 原子吸收光谱仪（AAS）

测定对象元素的吸光度。

c) 预处理

1) 机械试样制备

采集代表测定部位的平均试样。

采集的试样，按照基于 IEC62321-2/Ed. 1:2013 的步骤，切断和粉碎成适合所选择分析方法的大小。然后，用四分法等采集不偏试样。

2) 试验溶液的制备

依据 IEC62321-5/Ed. 1:2013。

i) 湿法消解法

用硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢、磷酸等进行消解。

ii) 封闭系统酸消解法（微波消解法）

向特种氟树脂的消解容器中加入试样和酸，照射微波，进行消解。

如果有试样残渣，则用适当的测定法检查残渣，确认无对象元素或酸溶解后用别的溶解方法（用碱融解进行消解或微波消解）完全溶解，将该溶液加入酸溶解溶液中，作为试验溶液。

d) 分析方法

依据 IEC62321-5/Ed. 1:2013。

用标准曲线法或内标法或标准添加法绘制标准曲线，先测定试样溶液中各物质的浓度然后依次算出固体试样中各成分的浓度。

5.3 汞及其化合物

依据 IEC62321-4/Ed. 1:2013 进行定量分析。

用酸溶解试样，用热解或冷蒸气的原子吸收光谱法（AAS）或 ICP 发射光谱法（ICP-OES）或 ICP 质谱法（ICP-MS）任一方法，按照用标准溶液绘制的标准曲线，对其溶解液进行定量。或者

用不需要试样的湿法预处理，直接能够测定试样的热解-金汞齐-原子吸收法(TD(G)-AAS)进行定量。

注释 汞的挥发性高，因此必须通过使用回流冷凝器和微波热解设备等，防止损失。

a) 适用范围

- 高分子材料、金属材料、电子元件中含有的汞的定量分析

b) 分析仪

- 用热解或冷蒸气进行的原子吸收光谱法(AAS)
- 反应耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)
- 反应耦合等离子体质谱法(ICP-MS)
- 热解-金汞齐-原子吸收光谱法(TD(G)-AAS)

c) 预处理

1) 机械试样制备

采集代表测定部位的平均试样。

采集的试样，按照基于 IEC62321-2/Ed. 1:2013 的步骤，切断和粉碎成适合所选择的分析方法的大小。然后，用四分法等采集不偏试样。

2) 试验溶液的制备

依据 IEC62321-4/Ed. 1:2013。

i) 冷蒸气法（湿法消解法）

用带回流冷凝器的消解瓶，用硫酸、硝酸、高锰酸钾等使其消解。

ii) 封闭系统酸消解法（微波消解法）

向特种氟树脂的消解容器中加入试样和酸，照射微波，进行消解。

如果有试样残渣，则用离心分离机或过滤器进行分离。用适当的测定法检查残渣，确认无对象元素。

iii) 热解-金汞齐法

将称量的试样直接装在载样床上，在预先确定的热解条件下，从试样中获取汞，在特殊的汞采样管中，作为金汞齐，仅浓缩汞，去除妨碍成分后，用原子吸收法测定重新加热气化的汞。

d) 分析方法

依据 IEC62321-4/Ed. 1:2013。

用标准曲线法或内标准法绘制标准曲线，先测定试样溶液中各物质的浓度，然后，依次算出固体试样中各成分的浓度。

5.4 六价铬及其化合物

关于金属表面的六价铬、依照 2015 年制定的 IEC62321-7-1/Ed. 1:2015《金属试样的无色及着色防腐涂层中的六价铬的确认试验》、根据单位表面积的检出量实施定性评价。

另外，关于高分子材料（聚合物）及电子设备中的六价铬，依照 2017 年制定的 IEC62321-7-2/Ed. 1:2017《采用比色法对聚合物及电子设备中的六价铬进行定量的方法》实施定量评价。

5.4.1 金属试样的无色和有色防腐镀层中六价铬的确认试验

依据 IEC62321-7-1/Ed. 1:2015。

a) 适用范围

- 金属试样的无色和有色防腐镀层中六价铬的确认试验

b) 分析仪

- 分光光度计

c) 预处理

1) 表面的清洗

试样表面的污染、油膜、指纹等脏污，用在溶剂中浸泡过的干净柔软的擦除工具擦拭，或者用适当的溶剂清洗去除。不可在 35℃ 以上强制干燥或碱处理。如果是用高分子材料涂装的，则用粒度为 800 的砂纸研磨，仅去除高分子材料层，防腐镀层则予以保留。

2) 试验溶液的制备（沸水萃取法）

试样的表面积为 $50 \pm 5 \text{ cm}^2$ ，用 50ml 的沸水萃取 10 分钟。

如果试样的表面积不到 $50 \pm 5 \text{ cm}^2$ ，也可用多个试样使其面积合计为 50 cm^2 ，但至少表面积为 25 cm^2 以上。（此时萃取的沸水的液量为每 1 cm^2 为 1ml。）

用沸水进行的试验中，由于试样和容器均处于高温，因此，必须做好必要的防护，确保安全操作。。

d) 分析方法

不同于其他特定有害物质，不是根据绘制的标准曲线测定试样溶液中的六价铬浓度，而是与一定浓度的试样中的吸光度（相当于 $0.10 \mu \text{ g/cm}^2$ 及 $0.13 \mu \text{ g/cm}^2$ ）进行比较、通过下表 5.3 对六价铬的适合或不适合做出判定。

- 二苯碳酰二肼分光光度法

测定显色的试样溶液的吸光度。

关于形状复杂的试样，根据尺寸和形状，估计表面积。

（平头埋头螺钉为螺钉主体和螺钉头各自的估计表面积合计。IEC62321-7-1/Ed. 1:2015 的正文中有螺钉的表面积的算出方法例示。）

表 5.3 六价铬评价标准

吸光光度法的六价铬浓度	定性评价结果
相当于 $< 0.10 \mu \text{ g/cm}^2$	适合
相当于 $0.10 \mu \text{ g/cm}^2 \sim 0.13 \mu \text{ g/cm}^2$	判定保留的灰区 如有可能，试样表面再次测定 3 次，按平均值进行评价
相当于 $0.13 \mu \text{ g/cm}^2 <$	不适合

e) 遵守 RoHS 指令等的思路（补充说明）

包含 RoHS 指令的产品属于限用的化学物质，通常以均质材料为单位的重量比实施限用，对于金属试样的无色和有色防腐镀层中的六价铬，也要求同样的定量管理。因此，IEC62321-7-1/Ed. 1:2015 中没有记载，担保各限用的思路补充如下：

首先，图示为金属试样表面的防腐镀层图。目前，包含 RoHS 指令产品含有的限用化学物质，需确认不含有图中所示的 3 层每层所限用的物质。

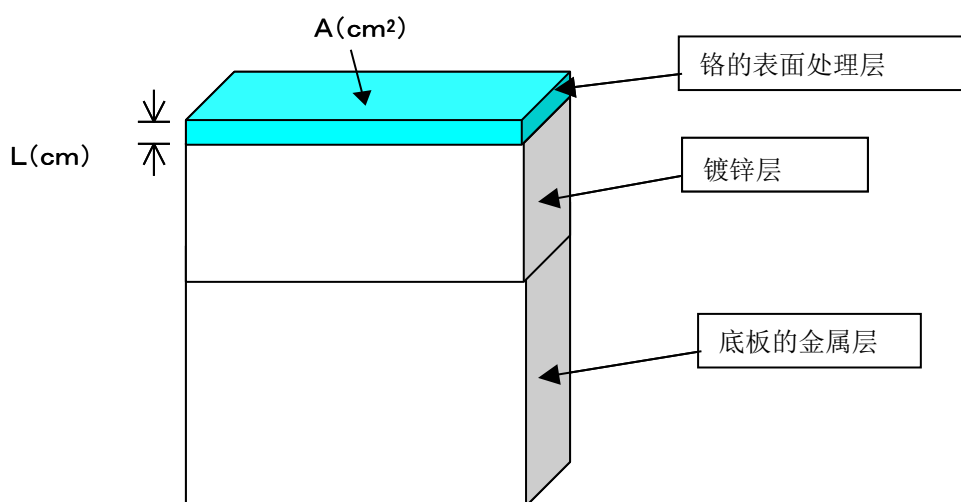


图 5.1 金属试样表面的防腐涂层图

要证明不含有，有几个思路，这里列出以下 4 个：

- 1) 证明不含总铬；
- 2) 使用三价铬进行的防腐表面处理等另当别论，对于不使用铬的表面处理和无垢的金属材料，使用荧光 X 射线分析等，证明总铬不存在。
- 3) 以铬表面处理层的总铬量为分母进行评价

如果按上述 2) 无法证明不含，用酸溶解铬的表面处理层，对每单位面积的总铬量进行定量。以该值为分母，根据与在 a)~b) 中定量的值的比，担保六价铬浓度。

暂定六价铬浓度 (wt%)

$$= \text{根据单位面积的六价铬洗脱量 (g)} / \text{每单位面积的总铬量 (g)}$$

此时，每单位面积的总铬量 (g) 预计小于铬处理层的重量。因此，如果此处所称的暂定六价铬浓度 (wt%) 低于限值，则可充分担保限值。

- 4) 根据铬表面处理层的膜厚度和表观比重（设计值），算出分母，进行评价

如果 3) 也无法担保，则按以下方法探讨确认：

首先，铬表面处理层的厚度为 L (cm)，样品的面积为 A (cm²) 时，铬表面处理层的重量 W (g) 如下所示：

$$W = A \cdot L \cdot d$$

(此时, d 为铬表面处理层的表观比重(g/cm^3))

该 W 用于分母, 根据与在 a)~b) 中定量的值的比, 担保六价铬浓度。

六价铬浓度(wt%)

根据单位面积的六价铬洗脱量(g) / $W(\text{g})$

这里, L 和 d 的设计值或检验值等, 从厂家获得。

一般实施的铬的防锈表面处理, 多将膜厚精加工成 0.2 至 $0.5 \mu\text{m}$ 左右。对于表观比重, 一般称为 $2\sim 5$ 左右的值。铬的真比重为 $7.19 \text{ g}/\text{cm}^3$, 因此表观比重不可能大于该值。聪明的做法是膜厚、表观比重均请求实施防锈处理的厂家提供设计值或检验值等信息。

5.4.2 高分子材料(聚合物)和电子设备中的六价铬

依据 IEC62321-7-2/Ed. 1:2017 (旧标准) 附录 C-2。

a) 适用范围

- 高分子材料(聚合物)和电子设备中六价铬的定量方法

b) 分析仪

- 分光光度计

c) 预处理

1) 机械试样制备

试验使用不含不锈钢的仪器和容器。采集和粉碎代表测定部位的平均试样, 为通过 $250 \mu\text{m}$ 的筛子的微粉。

2) 试验溶液的制备(碱溶解法)

采用下列方法中的任意一种:

i) 可溶性聚合物中的 Cr(VI) 的提取—ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、PC(聚碳酸酯)及 PVC(聚氯乙烯)的情况下

使试样溶解到 N-甲基吡咯烷酮中, 并使用碱性提取溶液提取 Cr(VI)。

器具: 通常的分析器具、能够维持 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 温度的超声波清洗槽

ii) 不溶性/未知的聚合物及电子设备中的情况下(不含铟 Sb)

使试样在 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 条件下分解到甲苯/碱性溶液中, 然后分离到有机层(甲苯)及水层(碱性溶液)中, 保持水层, 以进行 Cr(VI) 分析。

器具: 通常的分析器具、能够将分解溶液的温度维持在 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 的加热装置或微波分解装置

备注: 如果在甲苯/碱性溶液中分解的过程中不能够维持 $150\sim 160^\circ\text{C}$, 由于分解不充分, 所以测定结果过小。为了确保完全分解, 应当充分进行搅拌、混合, 并对试样向有机层的分散、有机层或水层的着色的变化等情况进行确认。

d) 分析方法

用标准曲线法绘制标准曲线, 测定试样溶液中的六价铬浓度后, 算出固体试样中

的浓度。

二苯碳酰二肼分光光度法

测定显色的试样溶液的吸光度。

分析仪：分光光度计

e) 添加回收试验

由于该试验方法被暴露在比较强的矩阵效应中，所以实施添加回收试验。添加回收率的允许范围是 50~125%，如果超出这个范围则重新进行分析。添加回收率为 50~75%的情况下按照回收率对结果进行补偿，而 75~125%的情况下不再进行补偿。

5.4.3 其他注意事项

上述 IEC62321-7-1/Ed. 1:2015 和 IEC62321-7-2/Ed. 1:2017 附录 C 的试验方法，也有记载不充分的部分，因此下述试验方法也作为参考：

- JIS H8625:1993 附录 2（热水提取法）
- JIS K0400-65-20:1998（二苯碳酰二肼分光光度法）
- EPA 3060A（温碱萃取法）
- EPA 7196A（二苯碳酰二肼分光光度法）
- EPA 7199（离子色谱法）

5.5 某些溴系化合物（PBB类、PBDE类）

5.5.1 用燃烧-离子色谱法筛选分析总溴

依据 IEC62321-3-2/Ed. 1:2013，对聚合物和电子元件中的总溴进行筛选。用燃烧装置和燃烧瓶等完全燃烧通过切断、粉碎等而得到的均质试样，将反应产生的气体收集在吸收液中。吸收液中的溴化物离子浓度，用离子色谱法进行定量，掌握浓度。

a) 适用范围

聚合物和电子元件

b) 分析仪

离子色谱法

c) 预处理

1) 机械试样制备

取样按照 IEC62321-2/Ed. 1:2013 实施。采集代表测定部位的平均试样。采集的试样，切断和粉碎成适合所选择的分析方法的大小。然后，用四分方等采集无间隔试样。

固体试样使用剪刀等，切成 3mm×3mm 以下的尺寸。液体试样为样品吸管的试样，预洗 2~3 次后采集。

2) 试样的燃烧处理

在载样床上量取 1mg~100mg 的试样至 0.1mg 位，按照指定的燃烧程序进行燃烧。燃烧炉和吸收液条件的示例如表 5.4 所示。（摘自：IEC62321-3-2/Ed. 1:2013 Annex F）

表 5.4 燃烧炉和吸收液条件

参数	条件
燃烧炉温度	900~1100℃
氧气流量	400 ml/min
氩气流量	200 ml/min
加湿量	0.01 ~0.04 ml/min
吸收液量	10 ~20ml

如果燃烧后见有煤和试样颗粒的残存等不完全燃烧的形迹，则重复燃烧程序，直至试样完全燃烧。

如果试样是助焊剂和焊料浆料等难燃性试样，则需与氧化钨等助燃剂一起燃烧。

燃烧时产生的气体收集到吸收液，作为测定溶液。（吸收液使用含有过氧化氢 900mg/kg 左右的水溶液等。）

燃烧法还可以使用氧弹燃烧法和氧瓶燃烧法。作为大致标准，氧弹燃烧法可适用于含有溴 0.025g/kg 以上的试样，氧瓶燃烧法可适用于含有 0.25g/kg 以上的试样。

（见 IEC62321-3-2 Annex A、IEC 62321-3-2 Annex B）

d) 分析方法

用离子色谱法测定溴化物离子浓度。用标准曲线法或内标准法绘制标准曲线，先测定试样溶液中的溴化物离子浓度，然后依次算出固体试样中各成分的浓度。如果测定的试样溶液中的溴化物离子浓度超过标准曲线范围，则用超纯水稀释，必须再次测定，确保其在范围内。

5.5.2 某些溴系化合物（PBB类、PBDE类）

依据 IEC 62321-6 /Ed. 1.0:2015 进行定量分析。

PBB类和PBDE类的定量，用索格利特萃取法分离聚合物，用气相色谱-质谱法(GC-MS)进行分析。

a) 适用范围

- 聚合物中的PBB类和PBDE类的定量分析

b) 分析设备

- 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)

使用将毛细管柱连接到质谱检测器（电子电离、EI）的气相色谱仪进行分析。质谱检测器为能够监测选择离子，质量范围的上限为1000 m/z 以上的。

c) 预处理

试样通过液氮温度下的冷冻粉碎等，在萃取前粉碎试样，通过500 μm筛子，进行制备。

用甲苯等溶剂，用索格利特萃取器萃取该试样100mg。试样放入圆筒滤纸，在圆底瓶用60mL的溶剂萃取2小时以上。如果萃取时间变短，则分析成分，特别是更高分子量的PBDE的回收率有相应降低的趋势，因此需要注意。

d) 分析方法

关于用于定量分析的标准曲线，用标准溶液制备等间隔浓度的溶液 5 点以上，并基于其峰值面积的测定值进行定量。各标准溶液应按照 IEC62321-6/Ed. 1:2015 控制 PBB, PBDE 的各同系物和替代标准。

e) 本分析中的基本注意事项

1) 为了降低空白值，所有玻璃器具和玻璃棉在450℃下失活至少30分钟。为了防止萃取和分析中的紫外线消解（脱溴化）PBDE，尽可能使用褐色的玻璃器具。如果没有褐色的玻璃器具，则使用铝箔遮挡光线；

2) 如果用XRF定量的溴量大幅度超过0.1%的范围，则调节试样量，进行分析，或者在制定内部标准之前，适当使用稀释的萃取液，进行重复分析。



资料提供：株式会社日立电力解决方案

图5.2 索格利特萃取器

5.6 邻苯二甲酸酯类

依照IEC62321-8:2017《电气·电子设备中的特定物质（聚合物中的邻苯二甲酸酯类）的定量》将RoHS指令的4种邻苯二甲酸酯类对象物质DIBP、DBP、BBP、DEHP作为对象。

表5.5 RoHS指令对象邻苯二甲酸酯类

物质名称	简称	化学名称	CAS No.
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	Diisobutyl phthalate	84-69-5
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	Di-n-butyl phthalate	84-74-2
邻苯二甲酸苄酯	BBP	Butyl benzyl phthalate	85-68-7
邻苯二甲酸二酯（2-乙基己基）	DEHP	Di(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7

5.6.1 通过 Py-TD-GC-MS 对邻苯二甲酸酯类进行筛选分析

a) 适用范围

高分子材料（聚合物）及电子部件

b) 分析仪

热脱离气相色谱质谱仪（Py-TD-GC-MS）

作为预处理装置使用连接了加热装置（热解器）的气相色谱质谱仪。质量检测仪可对选择离子进行监测（SIM）和测定。

c) 预处理

机械试样的制备

提取代表测定部位的均质试样。

d) 分析方法

依照 IEC62321 -8 / Ed. 1.0b : 2017 进行分析。

用灵敏度 0.01mg 的天平精确地将约 0.5mg 试样量取到试样杯中并设置在热解器上面。确认空白测试及灵敏度后，用 1000mg/kg 邻苯二甲酸酯类标准试样绘制 1 点标准曲线。对试样中的邻苯二甲酸酯的各种成分的绝对量进行测定后，算出各种成分的半定量值。

表 5.6 通过 Py -TD -GC -MS 进行邻苯二甲酸酯类分析条件实例

热解器 (Py)	加热炉温度 : 200°C → 20°C/min → 300°C → 5°C/min → 340°C (1min)
	接口温度 : 300°C (控制模式: 手动)
气相色谱仪 (GC)	柱 : 二甲基聚硅氧烷 (长度15m、内径 0.25mm、膜厚 0.05 μm)

	气化室温度 : 320℃ 烤箱温度 : 80℃→20℃/min→300℃ (5min) 注入模式 : 分体式 (分体比 1/50) 载气 : 氦气52.1cm/s (线速度一定)																				
质谱仪 (MS)	离子源温度 : 230℃ 电子加速电压 : 70eV (电子离子化法(EI)) 显示器离子质量数 : (m/z)																				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>成分</th> <th>定量离子</th> <th>确认离子1</th> <th>确认离子2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>DIBP</td> <td>223</td> <td>205</td> <td>149</td> </tr> <tr> <td>DBP</td> <td>223</td> <td>205</td> <td>149</td> </tr> <tr> <td>BBP</td> <td>206</td> <td>91</td> <td>149</td> </tr> <tr> <td>DEHP</td> <td>279</td> <td>167</td> <td>149</td> </tr> </tbody> </table>	成分	定量离子	确认离子1	确认离子2	DIBP	223	205	149	DBP	223	205	149	BBP	206	91	149	DEHP	279	167	149
成分	定量离子	确认离子1	确认离子2																		
DIBP	223	205	149																		
DBP	223	205	149																		
BBP	206	91	149																		
DEHP	279	167	149																		
	扫描范围 : 50~1000m/z																				

出处: IEC62321-8:2017 8.3.2

e) 判定方法

邻苯二甲酸酯类的适合或不适合依据 IEC62321-8 / Ed. 1.0b : 2017 进行判定。判定方法的流程如图 5.3 所示。

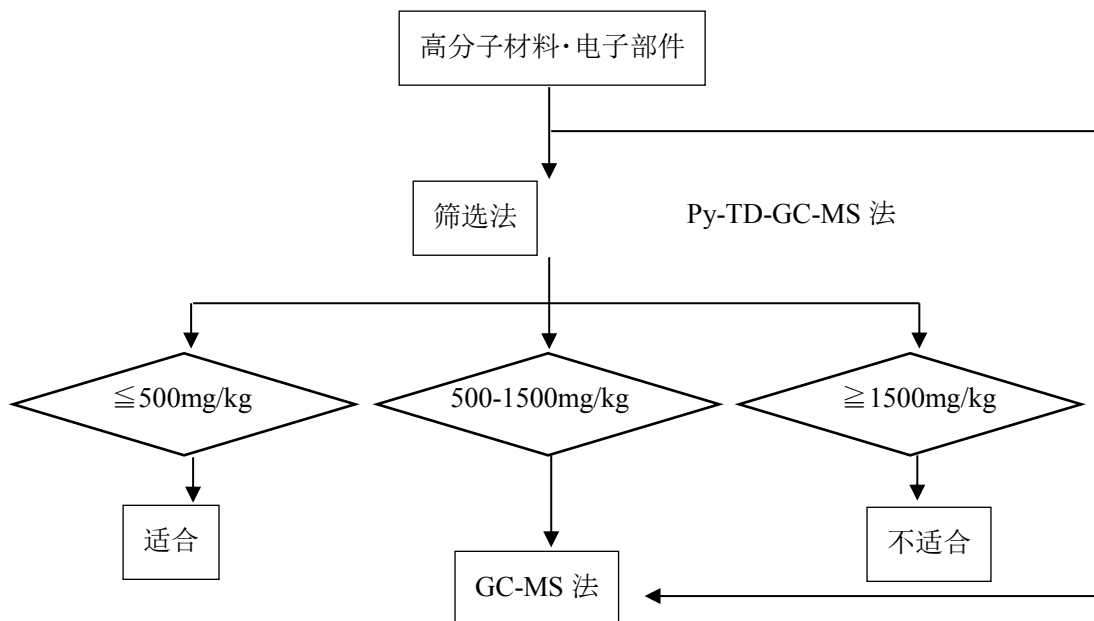


图 5.3 判定邻苯二甲酸酯类适合/不适合的流程 (Py-TD-GC-MS 法)

**5.6.2 通过 IAMS（离子附着质谱仪）及 TD-MS（热脱离质谱仪）
进行邻苯二甲酸酯类的筛选分析（依照 PBMS 的试验方法）**

IEC 62321采用了PBMS: performance-based measurement system（基于性能的测定方法），在第1部分中进行了定义。PBMS是一连串的流程，是重视性能的观点，成为用于选择符合性价比的合理的方法的基准。另外，在IEC 62321-1:2013 4.9 Alternative test methods（代替试验方法）中规定：如果依照PBMS基准确认性能的有效性，则可以使用其他代替试验方法。

a) 适用范围

高分子材料（聚合物）及电子部件

b) 分析仪

加热脱离质谱仪（例：日立高科技公司生产的 HM1000）

c) 预处理

機械的試料調製

提取代表测定部位的均质试样。

d) 分析方法

用最小刻度 0.01mg 以下的天平精确地将试样片（约 0.2mg）量取到试样容器（样品盘）中并放置在装置的自动取样器的样品架上面。在进行试样测定前用邻苯二甲酸酯类标准试样（NMIJ CRM 8152-a）绘制标准曲线，并利用它算出定量及含有率。

**表 5.7 通过加热脱离质谱仪进行邻苯二甲酸酯类分析的条件实例
(株式会社日立 High-Tech Science 制 HM1000 标准条件)**

试样加热部	试样温度 : 100℃→230℃/1.5min 230℃保持 5.5min 加热炉温度 : 保持330℃
电离部	离子模式 : 正离子模式 放电电压 : 3kV 配管温度 : 300℃
质谱部	API温度 : 150℃ 测定模式 : SCAN: SIM 测定时间 : 7min 测定循环时间（含冷却及运行试样的时间）: 10min

5.6.3 聚合物中的邻苯二甲酸酯类 (GC-MS法)

依照IEC62321-8/Ed. 1:2017对聚合物中的邻苯二甲酸酯类实施分析。将试样粉碎后,采用索氏提取法或超声波提取法提取,采用气相色谱质谱法(GC-MS)进行分析。

a) 适用范围

聚合物中含有的50~2000mg/kg 浓度的DIBP、DBP、BBP、DEHP的定量分析

b) 分析仪

气相色谱质谱仪(GC-MS)

使用将毛细管柱连接在质量分析检测仪(电子离子化、EI)上面的气相色谱仪进行分析。质量分析检测仪可进行选择离子监测的质量范围的上限为1000 m/z 以上。

为了确保反复再现性,最好使用自动取样器。

详细说明请参照IEC62321-8/Ed. 1:2017的附件J。

c) 预处理

在提取前在液氮温度下对试样进行冷冻粉碎,按照能够通过500 μm 筛子的原则制备试样。用己烷等溶媒及索氏提取器提取该试样500±10mg(为了确认回收,将替代溶液添加到圆柱形滤纸底部)。将试样放入圆柱形滤纸中,把120mL 溶剂提取到圆底烧瓶中放置6 小时。如果提取时间短,该部分分析对象成分的回收率有降低的倾向,所以需要注意。提取6 小时以上之后,在减压条件下用旋转式蒸发器浓缩至约10m,用己烷稀释到50ml。

关于溶解到THF 中的聚合物样本(例如PVC),也可以用以下所示的超声波提取步骤代替。

超声波提取的情况下,将10ml 替代溶液及THF 添加到300±10mg 试样中并密封。然后,进行超声波处理30~60 分钟并进行冷却,直至样本溶解。滴下20ml 乙腈,使聚合物成分沉淀。用0.45 μm 的PTFE 滤膜进行过滤,除去聚合物成分。

d) 分析方法

将内部标准液添加到在c) 制备的处理液中,用GC-MS进行定量分析。对于定量分析所使用的标准曲线,用标准溶液制备等间隔浓度的溶液5点以上,基于其峰值面积的测定值进行定量。对于数据,包括空白值在内,按照IEC62321-8/Ed. 1:2017中的第11项进行管理。

表 5.8 采用 GC-MS 法实施邻苯二甲酸酯类分析的条件实例

气相色谱仪(GC)	注入量	: 1.0 μL
	柱	: 5%联苯/95%二甲基聚硅氧烷 聚硅氧烷 (长度 30m、内径 0.25mm、 膜厚 0.25 μm)
	注入口温度	: 250°C
	烤箱温度	: 80~110°C (0.5min) → 20°C/min → 280°C (1min) → 20°C/min → 320°C (5min)

	注入模式	: 不分流
	载气	: 氦气1.5mL/min
	接口温度	: 280℃
质谱仪 (MS)	离子源温度	: 230℃
	四极温度	: 150℃
	电子加速电压	: 70eV (电子离子化法(EI))
	扫描范围	: 50~1000m/z

出处: IEC62321-8:2017 8.3.1

修订履歷

No.	修订年月	修订内容
Ver. 1	2004. 4	于2003年1月制定RoHS指令, 作为确认和分析是否适合日立集团RoHS指令的方法的指针制定。
Ver. 2	2010. 11	于2003年1月制定RoHS指令, 所以作为确认和分析日立集团遵守RoHS指令的方法的指针制定。
Ver. 3	2016. 4	整合IEC62321与测定步骤、追加分析方法的基本说明、添加介绍先行事业部的事例的小册子。
Ver. 4	2018. 3	追加运用所需的技术性事项。

分析指南修订工作组成员

事业集团 / 公司	所属	姓名
日立电力解决方案	咨询工程总部	助川 邦男
		小林 孝裕
日立产机驱动解决方案	环境商务事业部 环境管理中心	津上 昌平
		远藤 卓史
日立High-Tech Science	质量保证部	驹木根 力夫
	分析应用技术部	并木 健二
日立城市地产投资	设施总部 解决方案部 材料分析小组	黑泽 良树
		江崎 博嗣
	设施总部 事业策划部	山本 宏一
日立金属	电线材料公司 质量保证部	横山 康祐
	电线材料公司 电线材料研究所 材料流程小组	菊池 龙太郎
日立化成TECHNO-SERVICE	日立事业所 分析和技术部	角场 活也
日立Appliance	家电和环境设备事业部 多贺家电总部 质量保证部	古山 仁
	总公司 环境推进部	三野 和男
日立Plant Services	新事业推进总部 分析技术中心	内富 康成
研究开发集团	(研开) 技术创新统筹总部 材料创新中心 尖端材料研究部	石井 利昭
		原田 素子
系统及服务业务	系统及服务业务统括本部 环境推进本部 环境推进中心	笹岛 胜博
日立车用系统	全球产品制造统括本部 产品环境小组	江波 贵文
CSR・环境战略本部	能源・环境推进部	键和田 光